

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-272625

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-073363

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2002

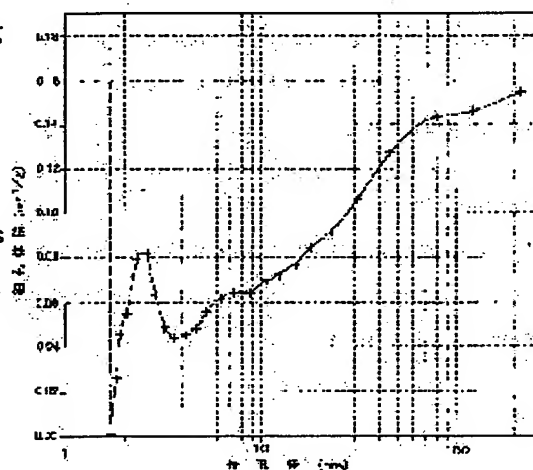
(72)Inventor : IMAI KATSUYA
SHOJI YOSHIHIRO
TAKAHASHI MASATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge load characteristics of a negative electrode material for a lithium ion secondary battery and improve quick charging characteristics.

SOLUTION: With the nonaqueous electrolyte secondary battery using a material capable of storing and discharging graphite as a negative electrode active material and lithium as a positive electrode active material, ratio $V2/V1$ of a pore size volume ($V1$) of pores with a pore diameter of the graphite of 4 nm to 10 nm to a pore size volume ($V2$) of pores with a pore diameter of 30 nm to 100 nm is to be 2.2 to 3.0.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-272625
(P2003-272625A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テームコード*(参考) |
|--------------------------|------|-----------|-------------|
| H01M 4/58 | | H01M 4/58 | 5H029 |
| 4/02 | | 4/02 | D 5H050 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2002-73363(P2002-73363)

(22)出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 今井 克哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100093470

弁理士 小田 富士雄 (外2名)

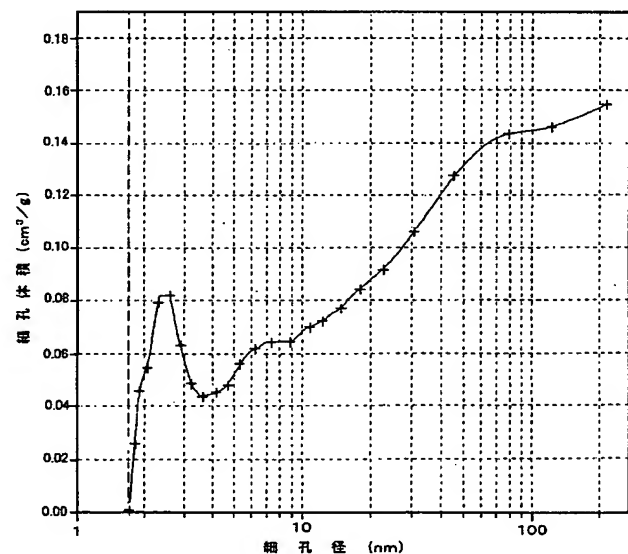
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池の負極材料の充電負荷特性を向上させ、電池の急速充電特性を向上させる。

【解決手段】 負極活物質として黒鉛、正極活物質としてリチウムを吸蔵・放出可能な材料を用いた非水電解質二次電池であって、前記黒鉛の細孔直径が4nm~10nmである細孔の細孔容積(V1)と前記細孔直径が30nm~100nmである細孔の細孔容積(V2)の比V2/V1の値が2.2~3.0となるようにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として黒鉛、正極活物質としてリチウムを吸蔵・放出可能な材料を用いた非水電解質二次電池であって、前記黒鉛の細孔直径が4 nm～10 nmである細孔の細孔容積（V1）と前記細孔直径が30 nm～100 nmである細孔の細孔容積（V2）の比V2/V1の値が2.2～3.0であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記負極活物質として、500℃～1500℃の温度で表面酸化処理を行った黒鉛を使用したことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記負極活物質として、X線広角回折における結晶のc軸方向の結晶子の大きさLc値が150 Å以上、結晶の層間距離d₀₀₂値が3.380 Å以下である黒鉛を使用したことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池に関し、特に負極として黒鉛材料を使用した高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高エネルギー密度を有する4V級の非水電解質二次電池として、正極活物質がLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂等のリチウム複合酸化物からなり、負極活物質が炭素質材料からなる非水電解質二次電池が多く開発されている。

【0003】この炭素質材料、特に黒鉛材料からなる負極活物質は、リチウム金属やリチウム合金に匹敵する放電電位を有しながらも、デンドライトが成長することがないために安全性が高く、更に初期効率に優れ、電位平坦性も良好であり、また、密度も高いという優れた性質を有している。

【0004】しかしながら、近年の携帯型のパーソナルコンピュータ、携帯型情報端末（PDA）、携帯電話機、デジタルカメラ、CDプレーヤー等の駆動電源として、更には電気自動車用等の高負荷用途の駆動電源としての使用も検討されるようになってきたことから、特に短時間に大電流密度で充電する際の特性、すなわち充電負荷特性の改善が要求されるようになってきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛材料の充電負荷特性を向上させるためには、電極活物質と電解質とが接触する面積を大きくするために、黒鉛材料の比表面積を増加させることが有効である。しかし、比表面積の増加は、非水電解質二次電池の1サイクル目の不可逆容量を大きくして初期効率を低下させ、かつ電池容量の低下をもたらすため、不可逆容量の増大を抑制しつつ充電負荷特性を向上させることは困難であった。

【0006】従来から、負極活物質としての黒鉛材料の物理特性を変えて電池の緒特性を改良しようとする試みが数多く行われてきている。例えば、特開2001-273894号公報には、グラファイトを高容量化処理した後、空気と接触することなく引き続き高効率化処理することにより、放電容量が理論容量（グラファイトの層間にリチウムイオンが規則的に密に格納されてリチウム／グラファイトの層間化合物LiC₆を構成するとした場合、炭素ベースで372 Ah/kg）を超える値となるリチウム二次電池用負極活物質及び該負極活物質を用いたリチウム二次電池の発明が開示されている。

【0007】この発明におけるグラファイトの高容量化は、酸化処理、破碎処理等であり、酸化処理の場合は酸素、オゾン、NO_x雰囲気中で250～650℃、好ましくは300℃程度で30分～1時間程度加熱することによって行われている。この酸化処理により通常酸素含有官能基が生成するので、不活性ガス雰囲気中、800～1200℃程度で約3～6時間加熱して除去し、その後高容量化処理されたグラファイトをピッチ、タールなどの液状重質炭化水素に浸漬した後、高容量化処理物に付着ないし積層した重質炭化水素を炭化させる方法あるいは化学蒸着法（以下、「CVD法」という。）により高容量化処理物表面に炭素質被膜を析出させる方法等が採用されている。

【0008】この先行発明においては、上記のような高容量化処理及び高効率化処理を組み合わせることにより、理論容量以上の放電容量を有すると共に、不可逆容量が小さく初期効率が90%以上であるグラファイトを得ることができるようになるが、かかる方法は高効率化処理の際に生じた酸素含有官能基の除去及び新たな炭素質被膜を形成する工程が必要とされるために、製造方法が非常に複雑であるばかりでなく、非常に高価となるだけでなく、充電負荷特性については何らの考慮もなされていないかった。

【0009】一方、特開平9-7597号公報には、負極活物質として用いられる黒鉛材料のリチウムイオン吸蔵能力を大きくして理論容量に近づけるために、黒鉛の細孔半径が50 Å以下のものの占める容積が細孔容積の全体の60%以上を占めるようにしたものが開示されている。

【0010】この発明では、50 Å（5 nm）以下の非常に細かい細孔が細孔容積の大部分を占めるため、これまで反応に関与していなかった部分にまでリチウムイオンが到達するようになり、その結果として黒鉛の理論容量に近いリチウム吸蔵能力を有する材料が得られて電池のエネルギー密度を10%～20%増大させることができるようになった。

【0011】しかしながら、このような黒鉛を負極活物質として用いると、非常に細かい細孔内にリチウムイオンを吸着する際の抵抗が大きくなり、必ずしも充電負荷

特性の向上にはつながらないという問題点が存在しているばかりか、この発明では不可逆容量については何らの考慮もなされていない。

【0012】更に、特開平10-236809号公報には、リチウム二次電池のサイクル特性だけでなく急速充放電特性を向上させるためには、負極活物質として用いられる黒鉛材料の102~106 Å (10~105 nm) の範囲の大きさの細孔の細孔容積を黒鉛粒子質量当たり0.4~2.0 cc/gと限定すると共に、黒鉛粒子として扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を使用すると良い旨が開示されているが、具体的な充放電特性は0.5 mA/cm²で充放電を行ったものが開示されているのみで、それ以上の電流密度での充放電特性は何も開示されていないばかりか、不可逆容量については何らの考慮もなされていない。

【0013】このように、従来の負極活物質として炭素材料を使用した非水電解質二次電池においては、不可逆容量の低下と充電負荷特性の向上を両立させることは困難であったために、これら両特性を同時に向上させようとする試みは全く行われていなかった。

【0014】発明者らは、上記従来例の問題点を解決すべく黒鉛材料の物性を種々検討した結果、黒鉛の表面を従来例の酸化処理温度よりも高温で酸化処理することにより、黒鉛の細孔分布を制御し、不可逆容量増大の原因となる黒鉛粒子の比表面積を増加させることなく黒鉛の充電負荷特性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0015】すなわち、本願発明は、不可逆容量が小さくて初期効率が高いながらも高速充電可能な充電負荷特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成を採用することにより達成することができる。すなわち、本発明は、負極活物質として黒鉛、正極活物質としてリチウムを吸蔵・放出可能な材料を用いた非水電解質二次電池であって、前記黒鉛の細孔直径が4 nm~10 nmである細孔の細孔容積(V1)と前記細孔直径が30 nm~100 nmである細孔の細孔容積(V2)の比V2/V1の値が2.2~3.0であることを特徴とする。

【0017】この負極活物質としては、500℃~1500℃の温度で表面酸化処理を行った黒鉛を使用することが好ましく、更にX線広角回折における結晶のc軸方向の結晶子の大きさLc値が150 Å以上、結晶の層間距離d₀₀₂値が3.380 Å以下である黒鉛を使用することが好ましい。

【0018】黒鉛粒子を500℃~1000℃で酸化処理を行うことにより、比表面積を著しく増加させること

なく、直径が4 nm~30 nmである細孔の細孔容積を増加させることが可能となり、その結果として、1サイクル目の不可逆容量の低下を抑制しつつ、充電特性の向上を行うことが可能となる。

【0019】焼成温度が500℃未満であると、直径が4 nm~30 nmである細孔の細孔容積が小さくなるのでV2/V1の値が大きくなりすぎ、充電負荷特性が低下するため好ましくない。更に焼成温度が1500℃を越えると、直径が4 nm~30 nmである細孔の細孔容積が大きくなりすぎるのでV2/V1の値が小さくなりすぎ、また、比表面積が大きくなりすぎて初期効率が低下するのでやはり好ましくはない。

【0020】更に、黒鉛のX線広角回折における結晶のc軸方向の結晶子の大きさLc値が150 Å未満、或いは結晶の層間距離d₀₀₂値が3.380 Åを越えると放電容量が小さくなるので好ましくない。

【0021】

【実施例】(実験例)塊状黒鉛(d₀₀₂値:3.365 Å、Lc値:500 Å、平均粒径:18 μm)を酸素含有雰囲気下で400℃、500℃、750℃、1500℃及び1600℃の各温度で焼成し、No.1~5までの5種類の黒鉛試料を作成した。更に前記焼成を行わないものを試料No.0として、以下、上記試料No.1~5と同様の測定を行った。

【0022】(細孔分布の測定)上記試料No.0~5の6種類の黒鉛は、窒素吸着法を用いて、BJH法により吸着側の細孔分布を測定し、また、BET法により比表面積を測定した。なお、これらの測定方法については、例えば「島津評論」Vol.48、No.1(1991)、p.35~49等に詳細に説明されているとおり、周知であるので、詳細は省略する。

【0023】(負極の作製)前記6種類の試料No.0~No.5中の1種類とスチレン-ブタジエンゴム(SBR)のディスパーション(固形分:48%)を水に分散させて、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース(CMC)を添加してスラリーを調製した。なお、この負極の乾燥後の質量組成比が、黒鉛試料:SBR:CMC=100:3:2となるように調製した。このスラリーをドクターブレード法により、負極集電体としての銅箔の両面に厚さ50 μmの活物質層(炭素材料層)が形成された負極極板を作製した。その極板を圧縮し活物質の充填密度1.6 g/ccの負極極板を作製した。更に、110℃で2時間真空乾燥させて非水電解質電池用負極極板を得た。

【0024】(電解液及びセパレーター)非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積比50/50の混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶かした溶液を使用した。また、セパレーターとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0025】(単極セルの作製、充放電条件)以上の負極、セパレーター、電解液及び金属リチウム対極を用い、参照電極として金属リチウムを使用して三電極式単極セルを作製して単極充放電特性試験を行った。

【0026】充放電条件は次のとおりである。作製した単極セルにおいて、25℃において、0.5mA/cm²で0Vまで定電流充電した後、0Vで定電圧充電(20mAカット)し、0.5mA/cm²で、1.00V

まで放電させる充放電を1回を行い、その後、0℃下で0.5mA/cm²、0.75mA/cm²、1.0mA/cm²の各電流密度で、0Vまで定電流充電した後、0.5mA/cm²で、1.00Vまで放電させる充放電を行い、充電容量を比較した。結果をまとめて表1に示す。

【0027】

【表1】

| 試料No. | 処理温度(℃) | 細孔容積の比(V1/V2) | 初期効率(%) | 定電流充電容量 | | 比表面積(g/m ²) |
|-------|---------|---------------|---------|------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | | | 0.5mAh/cm ² | 1mAh/cm ² | |
| 0 | なし | 4.33 | 93.4 | 124 | 44 | 4.10 |
| 1 | 400 | 4.10 | 93.4 | 162 | 58 | 4.22 |
| 2 | 500 | 2.92 | 93.6 | 170 | 55 | 3.92 |
| 3 | 750 | 2.80 | 93.5 | 179 | 57 | 3.83 |
| 4 | 1500 | 2.39 | 93.4 | 182 | 60 | 3.96 |
| 5 | 1600 | 1.42 | 90.6 | 185 | 60 | 4.92 |

また、500℃で酸化処理を行った黒鉛(試料No. 2)のBJH法による吸着側で測定した細孔直径と細孔容積との関係を図1に、同じく酸化処理を行わなかった黒鉛(試料No. 0)の細孔直径と細孔容積との関係を図2に示す。なお、細孔直径を表す横軸は対数目盛である。

【0028】図1及び2を対比すると、表面酸化処理を行うことで直径が4~30nmである細孔の細孔容積(V1)は増加し、直径が30~100nmである細孔の細孔容積(V2)は減少した。この結果、直径が4nm~10nmである細孔の細孔容積(V1)と直径が30nm~100nmである細孔の細孔容積(V2)の比V2/V1の値は1.42~4.33まで変化している。

【0029】この表1の結果からすると、酸化処理温度が高くなるにつれて定電流充電容量が増加しているが、これは直径4~30nmの細孔が増加したためと考えられる。しかしながら、処理温度が1600℃では初期効率が低下した。これらは表1に示したような比表面積が大きくなったことによるものと推定される。

(実施例1~3、比較例1~3)次いで、以下に示すように上記試料No. 0~5の黒鉛を使用して非水電解質二次電池を組み立て、その充電負荷特性を測定した。

【0030】(正極の作製)正極活物質としての平均粒径5μmのLiCoO₂粉末と、導電剤としての人造黒鉛粉末を、質量比9:1で混合して、正極合剤を調製した。この正極合剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル

-2-ピロリドン(NMP)に5質量%溶かした結着剤溶液とを固形分質量比95:5で混練してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体としてのアルミ箔の両面にドクターブレード法により各面に240g/m²の正極活物質層を形成した後、乾燥させてその極板を圧縮し、活物質の充填密度3.2g/cm³の正極極板を作製した。その後、150℃で2時間真空乾燥した。

【0031】(負極の作製)上記試料No. 0~5の黒鉛から各1種類を用いて、銅箔の両面にドクターブレード法により各面に塗布質量100g/m²、充填密度を1.60g/cm³にした負極極板を作製した。

【0032】(電池の作製、充放電条件)以上の正極、負極、前記実験例で使用したものと同一のセパレーター及び電解液を用いて、電池寸法:厚さ4.6mm、幅3.0mm、高さ48mmの角型(1It=630mA。ただし、1Itは電池容量を1時間で放電する電流値である。)のリチウムイオン二次電池を作製した。各電池において、25℃中1Itで4.2Vまで充電した後、4.2Vで定電圧充電(20mAカット)し、2.75Vまで放電させる充放電を1Itで1回、2.5Itで充電し、1Itで放電する試験を1回を行い、2.5It充電容量に対する1It充電容量の容量比を比較した。それぞれの結果をまとめて表2に示す。

【0033】

【表2】

| 試料No. | 処理温度(℃) | 充電負荷特性(2.5It/1It) | |
|-------|---------|-------------------|------|
| 0 | なし | 61% | 比較例1 |
| 1 | 400 | 60% | 比較例2 |
| 2 | 500 | 72% | 実施例1 |
| 3 | 750 | 75% | 実施例2 |
| 4 | 1500 | 74% | 実施例3 |
| 5 | 1600 | 73% | 比較例3 |

酸化処理温度が400℃の黒鉛は、十分な充電負荷特性が得られていないが、この原因は表1の記載を参照する

と、直径4~30nmの細孔容積(V1)が増加しなかったためと考えられる。酸化処理温度が500℃以上の

酸化処理により充電負荷特性が向上したが、1500℃を越えると初期効率が低下している。従って、初期効率及び充電負荷特性の両観点からすると、 V_2/V_1 の値は2.2～3.0の範囲が好ましく、酸化処理温度でいえば500℃以上1500℃以下が好ましい。

【0034】なお、本実施例では溶質として $LiPF_6$ を使用した。これに限られるものではなく、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)$ 、 $LiOSO_2(CF_2)_3CF_3$ 、 $LiClO_4$ 等、非水電解質二次電池用の溶質として周知のものを使用することができる。

【0035】また、本実施例では正極活物質として、 $LiCoO_2$ を使用した。これに限られるものではなく、その他マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ等を少なくとも一種含むリチウム複合金属酸化物を使用することができる。

【0036】同じく、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体、2成分及び3成分混合物を適宜使用することが

できる。

【0037】同じく、結着剤としては、スチレン-ブタジエン共重合体だけでなく、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、更に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸等を適宜使用することができる。

【0038】更に、増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等を使用することができる。

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明の非水電解質二次電池は、負極活物質である黒鉛の表面を酸化処理することにより黒鉛の細孔分布を制御し、黒鉛粒子の比表面積を増加させることなく黒鉛の充電負荷特性を向上させることができる。

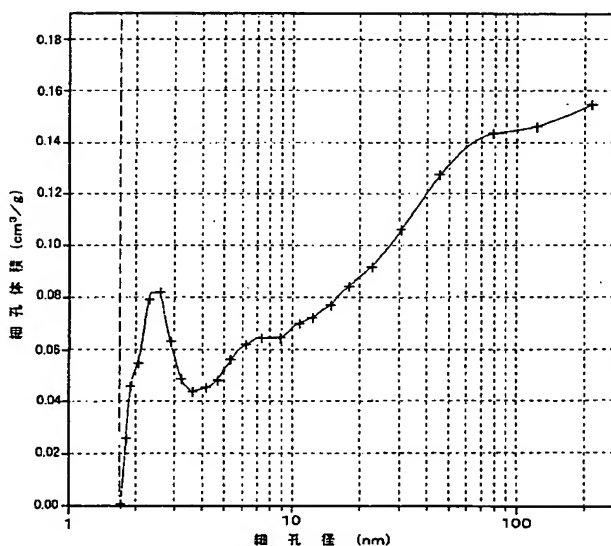
【0040】

【図面の簡単な説明】

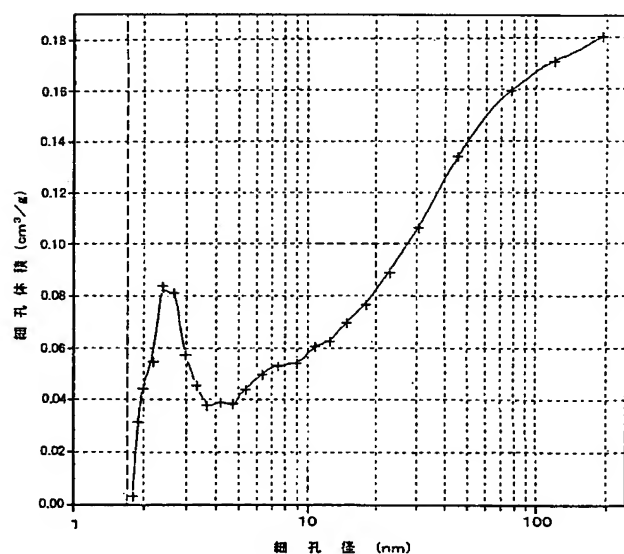
【図1】 500℃で酸化処理を行った黒鉛(試料No. 2)のBJH法による吸着側で測定した細孔直径と細孔容積との関係を示す図。

【図2】 酸化処理を行わなかった黒鉛(試料No. 0)のBJH法による吸着側で測定した細孔直径と細孔容積との関係を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL07 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ02 CJ14 DJ16
DJ17 HJ06 HJ07 HJ13 HJ14
5H050 AA02 BA17 CA08 CA09 CB08
FA17 FA19 GA02 GA15 HA06
HA07 HA13 HA14